

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Mai 2003 (08.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/037588 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B29B 9/16**,
13/02, C08G 63/80

(71) Anmelder und
(72) Erfinder: **FELLINGER, Markus** [AT/AT]; Grossdörn-
bachstrasse 13, A-4073 Wilhering (AT).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT02/00294

(74) Anwälte: **SONN, Helmut** usw.; Riemergasse 14, A-1010
Wien (AT).

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Oktober 2002 (15.10.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT
(Gebrauchsmuster), AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (Gebrauchsmuster),
CZ, DE (Gebrauchsmuster), DE, DK (Gebrauchsmuster),
DK, DM, DZ, EC, EE (Gebrauchsmuster), EE, ES, FI (Ge-
brauchsmuster), FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,

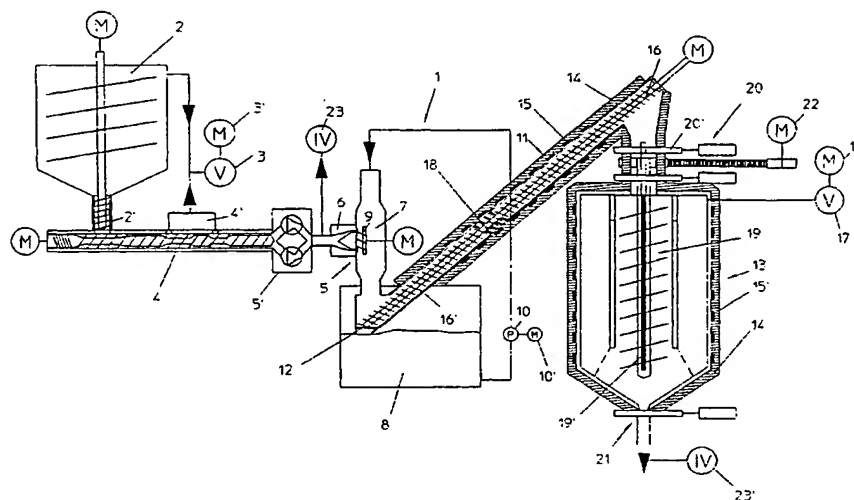
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A 1706/01 29. Oktober 2001 (29.10.2001) AT

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR INCREASING THE LIMITING VISCOSITY OF POLYESTER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ERHÖHUNG DER GRENZVISKOSITÄT VON POLYESTER



WO 03/037588 A1

(57) Abstract: The invention relates to a method for increasing the limiting viscosity of polyester by means of solid-phase polymerisation, whereby a polyester plastic melt is granulated, and then continues to a heat treatment in a heat treatment container (13) after the granulation. The granulate is produced just below the fusion temperature and run into the heat treatment container (13) directly after granulation in order to use the residual heat in the granulate. The invention further relates to a device for increasing the limiting viscosity of polyester by means of solid phase polymerisation comprising a granulating unit and a heat treatment unit, whereby a container (13) comprising a wall heating (15) or unheated and thermally-insulated is used as thermal treatment unit, directly connected by a conveyor (11, 36, 37) to the granulating unit.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Erhöhung der Grenzviskosität von Polyester mittels Festphasenpolymerisation, wobei eine Polyester-Kunststoffschmelze granuliert wird, und nach der Granulierung der Wärmebehandlung in einen Wärmebehandlungsbehälter (13) gefördert wird, wobei das Granulat

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (Gebrauchsmuster), SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

geringfügig unter der Schmelzetemperatur hergestellt und direkt nach der Granulierung zur Ausnutzung der Restwärme im Granulat in den Wärmebehandlungsbehälter (13) geleitet wird, sowie eine Vorrichtung zur Erhöhung der Grenzviskosität von Polyester mittels Festphasenpolymerisation mit einer Granulier-, und einer Wärmebehandlungseinheit, wobei als Wärmebehandlungseinheit ein unbeheizter, wärmeisolierter oder ein eine Wandheizung (15) aufweisender Behälter (13) vorgesehen ist, der über eine Fördereinrichtung (11, 36, 37) direkt an die Granuliereinheit angeschlossen ist.

Verfahren und Vorrichtung zur Erhöhung der Grenzviskosität von Polyester

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Grenzviskosität von Polyester mittels Festphasenpolymerisation, wobei eine Polyester-Kunststoffschmelze granuliert wird, und nach der Granulierung zur Wärmebehandlung in einen Wärmebehandlungsbehälter gefördert wird, sowie eine Vorrichtung zur Erhöhung der Grenzviskosität von Polyester mittels Festphasenpolymerisation, mit einer Granulier- und einer Wärmebehandlungseinheit.

Hochmolekulare Polyester, wie beispielsweise PET und PEN, werden üblicherweise mittels Schmelzpolymerisation oder durch Festphasenpolymerisation oder einer Kombination aus beiden Vorgängen aus niedrig-molekularem Polyester-Ausgangsmaterial hergestellt. Mit Hilfe dieser Verfahren wird die relativ niedrige Grenzviskosität (IV - Intrinsic Viscosity) der Polyesterschmelze erhöht. Bei der Schmelzpolymerisation wird Polyesterschmelze bei Temperaturen um ca. 270°C bis 280°C für ca. 30 Minuten bis 5 Stunden unter starkem Vakuum von ca. 1mbar verarbeitet. Nachteilig ist hierbei, dass auf Grund der hohen Verarbeitungstemperaturen ein Abbauprozess des Polyesters stattfindet und es bei zu langen Verarbeitungszeiten über der Schmelzetemperatur zu einer Gelbfärbung des Polyesters kommt. Darüber hinaus sind die hiermit erreichbaren Grenzviskositätswerte begrenzt.

Bei der Festphasenpolymerisation wird die Polyesterschmelze üblicherweise durch mehrere Düsen extrudiert, und die dabei entstehenden Kunststoffstränge werden darauffolgend in einem Wasserbad abgekühlt. Nach der Erhärtung der Kunststoffstränge werden diese granuliert d.h. zu Granulat geschnitten. Das Polyestergranulat liegt somit in amorpher Form vor und wird einem sog. Kristallinisator zugeführt, in dem das Granulat unter starkem Rühren wieder auf eine Temperatur jenseits der Kristallisationstemperatur (ca. 100°C-130°C) gebracht wird, um ein Zusammenkleben der Granulatkörner im Festphasenpolymerisations-Behälter zu verhindern. Das Granulat wird danach im Festphasenpolymerisationsbehälter zunächst auf ca. 220°C bis 250°C mittels eines Inertgasstromes oder unter Vakuum zwischen 0,5 und 2mbar mittels Heizelementen erwärmt und daraufhin für ca. 1-40 Stunden unter diesen Bedingungen belassen, bis die gewünschte Grenzviskosität erreicht ist.

Aus der US 5 391 694 A ist ein Verfahren zur Festphasenpolymerisation bekannt, bei der eine verbesserte Reaktionszeit zur Erhöhung der Grenzviskosität des Granulats in einem Festphasenpolymerisationsbehälter mit Hilfe von Granulaten mit endseitig offenen Ausnehmungen erlangt werden soll.

Gemäß der US 4 755 587 A hingegen wird zur Herstellung von hochmolekularem Polyester das Granulat in porösen Pillen ausgeformt.

In der EP 0 856 537 A ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylenterephthalat (PET) mit einer erhöhten, heterogenen Grenzviskosität beschrieben, wobei als Ausgangsstoff unterschiedliche PET-Materialien mit stark divergierenden Grenzviskositäten verwendet werden, die in einem zweistufigen Festphasenpolymerisations-Verfahren verarbeitet werden. Dabei werden zunächst die PET- und PVC-Materialien zu Plättchen (Teilchen) geschnitten bzw. gehackt und danach für ca. 3,5 Stunden auf 130°C erhitzt. Bei dieser Wärmebehandlung werden die PET-Teilchen lediglich getrocknet, die PVC-Teilchen hingegen bräunen, wonach die PVC-Teilchen mit Hilfe einer farbsensitiven Kamera ausgeschieden werden können. Danach werden die PET-Teilchen gesondert in einem Behälter in einer Stickstoffumgebung auf ca. 220°C erhitzt. Anschließend werden sie in einen Behälter für die zweite Stufe der Festphasen-Polymerisation geleitet, bei welcher sie für weitere 4 Stunden auf ca. 220°C erhitzt werden müssen. Somit ist bei diesem Verfahren eine mehrmalige energieintensive Wärmezufuhr erforderlich.

In der DE 40 32 510 A ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyesterharz mit hohem Molekulargewicht beschrieben, wobei jedoch im Detail lediglich geoffenbart ist, wie eine Mischung von Pyromellitsäure-Dianhydrid in kristallisiertes PET-Pulver eingeleitet wird.

Aus der DE 43 09 227 A ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyester bekannt, bei dem das Polykondensat granuliert und das Granulat zunächst gehärtet sowie kristallisiert und erst darauf folgend in der Festphase polykondensiert wird. Zur Härtung wird das Granulat in einem Behälter in Luft, CO₂, N₂ oder anderen Gemischen, deren Taupunkt unter der Behandlungstemperatur liegt, so lange einer Temperatur im Bereich von 30°C ausgesetzt, bis die Temperatur der ersten Erweichung des Polyesters um 4°C bis 8°C gegenüber der ursprünglichen Temperatur

angestiegen ist. Somit ist auch hier aufgrund der Kühlung zur Härtung des Granulats und der darauffolgenden Erwärmung ein hoher Energieverbrauch gegeben.

Die bekannten Festphasenpolymerisations-Verfahren weisen den Nachteil auf, dass für die Erwärmung des Granulats auf üblicherweise 200°C bis 250°C im Festphasenpolymerisations-Behälter aufwendige Heiz- und Mischeinrichtungen notwendig sind, abgesehen davon, dass auch ein sehr hoher Energieverbrauch gegeben ist.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren und eine Vorrichtung der eingangs angeführten Art zu schaffen, durch welche der Energieverbrauch möglichst gering gehalten wird und zudem aufwendige Heizeinrichtungen im Festphasenpolymerisations-Behälter entfallen können.

Dies wird bei einem Verfahren der eingangs angeführten Art dadurch erreicht, dass das Granulat geringfügig unter der Schmelztemperatur hergestellt und direkt nach der Granulierung zur Ausnutzung der Restwärme im Granulat in den Wärmebehandlungsbehälter geleitet wird.

Um das Kunststoffmaterial während der Granulierung möglichst warm zu halten und somit den für die nachfolgende Erwärmung im Wärmebehandlungsbehälter erforderlichen Energieverbrauch möglichst gering zu halten, wird beim vorliegenden Verfahren das Granulat lediglich geringfügig unter der Schmelztemperatur hergestellt, wobei sich eine auskristallisierte Außenschicht bzw. -haut bildet, während im Inneren das Kunststoffmaterial noch zähflüssig ist. Mit Hilfe der direkten, unmittelbaren Förderung des Granulats nach dessen Herstellung in einen benachbarten Wärmebehandlungsbehälter kann die im Granulat gespeicherte Restwärme genutzt werden, wodurch der zur Festphasenpolymerisation erforderliche Energieverbrauch reduziert werden kann. Darüber hinaus erübrigen sich auch aufwendige Heiztechniken.

Eine Granulierung bei einer Temperatur, welche lediglich geringfügig unter der Schmelztemperatur liegt, kann auf einfache Weise eingestellt werden, wenn das Granulat mittels eines in einer Flüssigkeit rotierenden Messerrotors hergestellt wird.

Wenn das Granulat unmittelbar nach der Herstellung von der Flüssigkeit getrennt wird, wird das Granulat auf einfache Weise lediglich in seiner äußersten Schicht unter die Erstarrungstemperatur gekühlt, wodurch eine beträchtliche Restwärme im Granulat gespeichert wird.

Die mittels Einschnecken-, Doppelschnecken- oder Mehrschneckenextrudern hergestellte Polyester-Schmelze neigt beim Schmelzen des Granulats zum sog. hydrologischen Abbau, wodurch die in der Schmelze vorhandenen Wassermoleküle zu einem Viskositätsverlust des Polyesters führen. Um diesem Viskositätsverlust entgegenzuwirken, ist es günstig, wenn das Polyester-Ausgangsmaterial vor der Granulierung getrocknet wird.

Ebenfalls ist es für eine schonende Aufbereitung des Polyester-Ausgangsmaterials vorteilhaft, wenn die Polyester-Kunststoffschmelze vor der Granulierung mit einem Unterdruck, vorzugsweise zwischen 1 und 40 mbar, evakuiert wird, da somit der Abbau der Grenzviskosität bei der Extrusion des Polyester-Ausgangsmaterials möglichst gering gehalten werden kann.

Wenn eine Messung der Schmelzeviskosität im Extruder oder am Austritt aus dem Wärmebehandlungsbehälter erfolgt, ist es in vorteilhafter Weise möglich, die Verweilzeit im Wärmebehandlungsbehälter, und somit den IV-Wert, in Abhängigkeit von der Grenzviskosität des Polyester vor der Granulierung bzw. nach der Wärmebehandlung zu regeln.

Tests haben ergeben, dass besonders hohe Grenzviskositäten bei relativ geringer Verweilzeit im Wärmebehandlungsbehälter erlangt werden, wenn im Wärmebehandlungsbehälter ein Unterdruck von vorzugsweise im Wesentlichen 1 bis 3 mbar herbeigeführt wird.

Um nach Möglichkeit die Temperatur des Granulats nach dem Austritt aus der Granuliertvorrichtung möglichst hoch zu halten ist es von Vorteil, wenn das Granulat während der Zuleitung in den Wärmebehandlungsbehälter erwärmt wird.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung der eingangs angeführten Art ist dadurch gekennzeichnet, dass als Wärmebehandlungseinheit ein unbeheizter, wärmeisolierter oder ein eine Wandheizung aufweisender Behälter vorgesehen ist, der über eine Fördereinrichtung direkt an die Granuliereinheit angeschlossen ist. Durch die direkte Verbindung der Granuliereinheit mit der Wärmebehandlungseinheit über eine Fördereinrichtung kann das noch nicht weit unter seine Schmelzetemperatur abgekühlte Granulat direkt nach seiner Herstellung unter Ausnutzung der im Granulat gespeicherten Restwärme in einen Wärmebehandlungsbehälter gefördert werden. Da keine wesentliche Erwärmung des ohnedies noch warmen Granulats erforderlich ist, kann der Wärmebehandlungsbehälter einen im Vergleich zum Stand der Technik konstruktiv einfachen Aufbau

aufweisen, wobei ein wärmeisolierter bzw. mit einer einfachen Wandheizung ausgestatteter Behälter ausreichend ist. Hierdurch wird eine konstruktiv einfache und zudem Energie-sparende Vorrichtung zur Erhöhung der Grenzviskosität von Polyester geschaffen.

Um insbesondere bei einer diskontinuierlichen Beschickung des Behälters mit Granulat ein möglichst gleichmäßiges Mischgut zu erhalten, ist es von Vorteil, wenn zumindest ein Mischelement im Behälter vorgesehen ist, wobei dies nach Möglichkeit das Granulat im gesamten Behälter durchmischen soll. Selbstverständlich können hierbei beliebige Mischelemente, wie beispielsweise Rührelemente, aber auch sog. Taumeltrockner, eingesetzt werden. Um insbesondere bei einer kontinuierlichen Beschickung des Behälters das eingebrachte Granulat auch im Inneren des Behälters zu erwärmen, ist es von Vorteil, wenn das Mischelement beheizbar ist.

Wenn der Wärmebehandlungsbehälter mit einem Inertgas, z.B. Stickstoff, gefüllt ist, läuft das Verfahren vorteilhafterweise praktisch störungsfrei ab, und zudem kann das Inertgas zugleich als Wärmeträgermedium verwendet werden.

Um das Granulat möglichst unmittelbar nach dessen Herstellung von einem in die Schneidkammer eingebrachten Kühlmedium zu trennen und somit möglichst viel Restwärme im Granulat zu speichern, ist es von Vorteil, wenn die Granuliereinheit direkt an eine Schneidkammer angrenzend eine Siebvorrichtung aufweist.

Für eine zuverlässige Temperatur-Regulierung knapp unterhalb der Schmelzetemperatur des zur Granulierung vorgesehenen Polyestermaterials ist es günstig, wenn die Granuliereinheit eine mit Flüssigkeit gefüllte Schneidkammer aufweist.

Um das Granulat bei möglichst hohen Temperaturen knapp unterhalb der Schmelzetemperatur herzustellen, ist es von Vorteil, wenn die in der Schneidkammer vorgesehene Flüssigkeit einen höheren Siedepunkt als Wasser bei Umgebungsdruck aufweist, wobei dies beispielsweise auf einfache Weise ermöglicht wird, wenn die Flüssigkeit ein Wasser/Glykol-Gemisch ist.

Um die Siedetemperatur des in die Schneidkammer eingebrachten Kühlmediums zu erhöhen und somit das Granulat bei einer vergleichsweise hohen Temperatur herstellen zu können, ist es günstig, wenn die Schneidkammer eine Druckkammer ist.

Um nach Möglichkeit ein Abkühlen des Granulats während der Beförderung von der Granuliereinheit zu der Wärmebehandlungsein-

heit zu vermeiden ist es vorteilhaft, wenn die Fördereinrichtung wärmeisoliert ist. Zudem ist es auch möglich, dass die Fördereinrichtung beheizbar ist, um das Granulat bei möglichst hoher Temperatur in die Wärmebehandlungseinheit einzubringen.

Wenn in Förderrichtung gesehen vor der Granuliereinheit, gegebenenfalls vor einem vorgeschalteten Extruder, eine Vortrocknungseinheit, vorzugsweise ein Vakuumtrockner, Heißlufttrockner oder dergl., angeordnet ist, kann die Zahl der in der Schmelze vorhandenen Wassermoleküle, die auf Grund des sog. hydrologischen Abbaus zu einem Viskositätsverlust des Polyesters führen, verringert werden.

Um das Polyester-Ausgangsmaterial möglichst schonend aufzubereiten und den Abbau der Grenzviskosität bei der Extrusion des Polyester-Ausgangsmaterials möglichst gering zu halten, ist es günstig, wenn ein vor der Granuliereinheit angeordneter Extruder zumindest eine Entgasungszone aufweist, an den ein Vakuum bzw. Unterdruck von vorzugsweise zwischen 1 und 40mbar angelegt ist.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von in der Zeichnung dargestellten bevorzugten Ausführungsbeispielen, auf die sie jedoch nicht beschränkt sein soll, noch weiter erläutert. Im Einzelnen zeigen in der Zeichnung:

Fig.1 eine schematische Ansicht einer Vorrichtung zur Erhöhung der Grenzviskosität mittels Festphasenpolymerisation;

Fig.2 eine schematische Ansicht einer Vorrichtung ähnlich Fig.1, jedoch mit zwei Wärmebehandlungsbehältern;

Fig.3 eine schematische Ansicht ähnlich den Fig.1 und 2, jedoch mit einem unter Druck stehenden Kühlmedium;

Fig.4 eine schematische Ansicht einer Vorrichtung zur Erhöhung der Grenzviskosität von Polymeren mit einer Granulierwalze;

Fig.5 eine schematische Ansicht einer Vorrichtung zur Erhöhung der Grenzviskosität von Polymeren mit einem Förderband und einer Vorrichtung zur Wasserbesprühung sowie einer Schwerkraftförderung in den Wärmebehandlungsbehälter; und

Fig.6 eine schematische Ansicht einer Vorrichtung zur Erhöhung der Grenzviskosität von Polymeren mit einem Fördergebläse.

In Fig.1 ist eine Vorrichtung bzw. ein Verfahren zur Erhöhung der Grenzviskosität von Polyester gezeigt, bei welcher von einem Vortrocknungsbehälter 2 über eine Stopfenschnecke 2' Polyester-Ausgangsmaterial in einen Extruder 4 eingebracht wird. An den Vortrocknungsbehälter 2 sowie an eine Entgasungsanlage 4' des

Extruders 4 ist eine Vakuum-Anlage 3 angeschlossen, die von einem Motor 3' angetrieben wird, um den Wassergehalt im Polyester-Ausgangsmaterial zu reduzieren bzw. zugleich der Schmelze Wasserdampf und Monomere zu entziehen.

Anschließend wird das Polyester-Ausgangsmaterial, nachdem es in einer Filtervorrichtung 5' gereinigt wurde, mit Hilfe einer Unterwasser-Granuliertvorrichtung 5 geschnitten. Hierbei werden die aus einem Granuliertkopf 6 austretenden Kunststoffstränge in einer Schneidkammer 7 mit Hilfe eines Kühlmediums 8 lediglich geringfügig unter ihre Schmelzetemperatur gekühlt, während sie von Schneidmessern 9 in Partikel zerschnitten werden. Das Kühlmedium 8 wird über eine von einem Motor 10' angetriebene Pumpe 10 in die Schneidkammer 7 gefördert. Als Kühlmedium 8 kann beispielsweise Wasser oder ein Wasser-Glykol-Gemisch vorgesehen sein. Die bloß an der Oberfläche gekühlten Kunststoffstränge werden sogleich mit Hilfe der Schneidmesser 9 geschnitten, und das so erhaltene Granulat wird unmittelbar nach seiner Herstellung in Richtung einer Förderschnecke 11 geleitet, wobei das Granulat unmittelbar nach der Kühlung mittels eines Siebes 12 vom Kühlwasser 8 getrennt wird, wodurch das Granulat nur geringfügig unter seine Schmelzetemperatur abgekühlt wird.

Über die Förderschnecke 11 wird das Granulat sodann zu einem Wärmebehandlungsbehälter 13, auch SSP (Solid State Polymerisation)-Reaktor genannt, geleitet. Die Förderschnecke 11 weist eine Isolierung 14 und Heizelemente 15 auf, um das Granulat bei möglichst hoher Temperatur - jedoch unter der Schmelzetemperatur - in den Wärmebehandlungsbehälter 13 einzubringen. Zudem sind an einem die Schnecke 16 umgebenden Rohr 16' nach innen abstehende Mischelemente 18 in einem Teilbereich angeordnet, um das Granulat durchzumischen und ein Zusammenkleben der Granulat-Körner zu verhindern.

Das somit noch eine beträchtliche Restwärme aufweisende Granulat wird danach in den Wärmebehandlungsbehälter 13 geleitet, der über eine vakuumdichte Schleuse 20 mit Schieber 20' zu der Förderschnecke 11 verschlossen werden kann. Der Wärmebehandlungsbehälter 13 weist lediglich eine isolierte Außenwand 14' auf, in der Heizelemente 15' vorgesehen sind. Die erforderliche Energiezufuhr für die Festphasenpolymerisation ist auf Grund der im Granulat noch vorhandenen Restwärme gegenüber bekannten SSP-Reaktoren wesentlich geringer. Darüber hinaus ist zur Erzeugung

eines Vakuums von ca. 1-3 mbar im Wärmebehandlungsbehälter 13 eine Vakuumpumpe 17 vorgesehen, die von einem Motor 17' angetrieben wird.

Die Beschickung und die Entnahme aus dem Wärmebehandlungsbehälter 13 kann entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Bei einer diskontinuierlichen Beschickung ist es günstig, wenn wie in Fig.1 gezeigt der Wärmebehandlungsbehälter 13 ein Mischelement 19 zum Durchmischen des Granulats im Wärmebehandlungsbehälter 13 aufweist, und somit beim Austrag ein gleichmäßiges Mischgut erhalten wird. Das Mischelement 19 weist bei dem in Fig.1 gezeigten Ausführungsbeispiel zusätzlich ein in Achsrichtung vorgesehenes Heizelement 19' auf. Zum Antrieb des Mischelements 19 ist ein Motor 22 vorgesehen.

Zum Erzielen eines möglichst gleichmäßigen Granulats kann die Grenzviskosität entweder mit Hilfe eines sog. Inline-Viskosimeters 23 nach dem Austritt aus dem Extruder 4 oder mit Hilfe eines Viskosimeters 23' nach dem Austritt über die Schleuse 21 aus dem Wärmebehandlungsbehälter 13 gemessen werden. Über diese Viskositätsmessungen können die Verfahrensparameter (Temperatur und Verweilzeit im Wärmebehandlungsbehälter 13 sowie die Trocknungszeit im Vortrocknungsbehälter 2) geregelt werden. Des Weiteren kann in Abhängigkeit von der gemessenen Viskosität die Vakuum-Anlage 3 zur Trocknung des Polyester-Ausgangsmaterials bzw. zur Zylinderentgasung geregelt werden.

In Fig.2 ist eine vergleichbare Vorrichtung 1 gezeigt, wobei jedoch zwei Wärmebehandlungsbehälter 13 vorgesehen sind, die bei einer diskontinuierlichen Beschickung abwechselnd mit Granulat beschickt werden können. Zudem ist in dem Kühlmedium-Speicherbehälter 8' eine Heizvorrichtung 25 sowie ein Wärmetauscher 26 gezeigt, über welche die Temperatur des für die Kühlung der aus dem Granulierkopf 6 austretenden Kunststoffstränge vorgesehenen Kühlmediums reguliert werden kann. Im Übrigen entspricht die Vorrichtung von Fig.2 jener von Fig.1, so dass sich eine Wiederholung der Beschreibung erübrigen kann.

In Fig.3 ist eine Unterwasser-Granulieranlage 5' gezeigt, bei welcher das Kühlmedium 8 mit Hilfe der Pumpe 10 mit ca. 6 bar in eine druckfeste Schneidkammer 7 gefördert wird. Hierdurch kann die Siedetemperatur des Kühlmediums 8 erhöht werden, und somit können die Granulate mit einer höheren Temperatur hergestellt werden. Zum zuverlässigen Transport in der Förderschnecke 11 wird

diese im Falle einer druckdichten Schneidkammer 7 mit einem Druck, z.B. ca. 5 bar, beaufschlagt, wobei hierzu eine von einem Motor 28' angetriebene Pumpe bzw. ein Kompressor 28 vorgesehen ist.

In Fig.4 ist eine Granulierung in einer Druckkammer 29 mit einem eingeschlossenen, unter Druck stehenden Kühlmedium gezeigt, wobei die erstarrten Kunststoffstränge 30 von einer Granulierungswalze 31 über Anpresswalzen 32 zu einem Fräskopf 33 geleitet werden. Auch hierbei ist an die Förderschnecke 11 eine Pumpe 28 zur Druckbeaufschlagung der Förderschnecke 11 mit Luft oder Inertgas, beispielsweise Stickstoff, vorgesehen.

In Fig.5 ist ein alternatives Ausführungsbeispiel der Vorrichtung 1 gezeigt, bei welcher die Kunststoffstränge 30 nur kurz an der Oberfläche abgekühlt werden, wobei hierzu eine Wasserbesprühungsvorrichtung 34 vorgesehen ist. Die Kunststoffstränge 30 werden danach zu dem Fräskopf 33 mit Hilfe eines Förderbandes 35 geleitet. Nach der Granulierung werden die Partikel mit Hilfe einer trichterförmigen Rohrleitung 36 mittels Schwerkraftförderung zum Wärmebehandlungsbehälter 13 weitergefördert.

Wie aus Fig.6 ersichtlich, kann zur Förderung des Granulats von der Granuliereinrichtung 5 zu dem Wärmebehandlungsbehälter 13 anstelle einer Förderschnecke 11 auch ein Fördergebläse 37 vorgesehen sein, um das Granulat über eine Rohrleitung 38 zum Wärmebehandlungsbehälter 13 zu transportieren. Zur Erwärmung der Förderluft ist hierzu eine Heizvorrichtung 39 vorgesehen.

Selbstverständlich sind auch noch weitere Möglichkeiten zur Förderung von der Granuliereinrichtung zum Wärmebehandlungsbehälter 13 sowie zur Granulierung denkbar, wobei lediglich wesentlich ist, dass das Granulat geringfügig unter der Schmelzetemperatur erzeugt und unter Ausnutzung der Restwärme direkt in den Wärmebehandlungsbehälter geleitet wird.

Bei einem Versuchsbeispiel wurde unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Erhöhung der Grenzviskosität von Polyester das Granulat vom Kühlwasser 8 mittels dem Sieb 12 getrennt und über eine 2 Meter lange Förderschnecke 11 mit Mischelementen 18 in einen über die vakuumdichte Schleuse 20 verschlossenen Wärmebehandlungsbehälter 13 zugeführt. Der Wärmebehandlungsbehälter 13 wies lediglich eine Wärmeisolierung 14' auf. Der Wärmebehandlungsbehälter 13 wurde mit ca. 200kg Granulat unter einem kontinuierlich anliegenden Vakuum von 1-3 mbar ge-

füllt. Anschließend wurde die Temperatur des Granulats im Wärmebehandlungsbehälter 13 gemessen, wobei sich im Behälter 13 eine Granulattemperatur von 212°C einstellte.

Das Granulat wurde 6 Stunden lang im Wärmebehandlungsbehälter 13 bei einem Vakuum von 1-2 mbar belassen. Nach ca. 6 Stunden betrug die Temperatur des Granulats im Wärmebehandlungsbehälter 13 185°C. Das ausgetragene Granulat wurde anschließend mittels Umgebungsluft gekühlt. Eine Messung der Grenzviskosität ergab einen durchschnittlichen IV-Wert von 0,72-0,75 dl/g.

Zum Vergleich wurde unter Verwendung einer Festphasenpolymerisations-Vorrichtung gemäß Stand der Technik das Granulat vom Wasser getrennt und anschließend in einer Zentrifuge getrocknet. Die Kühlwassertemperatur betrug hierbei 90°C bei einer Durchflussgeschwindigkeit von ca. 15 m³/h. In einem Auffangbehälter für die Granulate wurde eine Temperatur von 40°C-70°C gemessen. Der IV-Wert der Granulate betrug 0,63-0,65 dl/g und liegt somit um ca. 0,1 dl/g unter jenem Wert der mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung erzielt wurde.

Bei beiden Versuchen wurde PET-Flaschenmahlgut mit einer Restfeuchte von kleiner als 0,5% und einem PVC-Anteil von kleiner als 10 ppm mit annähernd gleichen Grenzviskositäten IV von 0,71-0,74 dl/g verwendet. Bei der Entgasung am Extruder wurde ein Vakuum mit ca. 40 mbar Unterdruck mittels einer Wasserringvakuumpumpe angelegt, da ein stärkeres Vakuum die Abbauwerte am Extruder weiter reduzieren würde. Die Durchsatzleistung des Extruders betrug bei 125 Schneckenumdrehungen pro Minute ca. 220 bis 240 kg/h. Das Polyester-Ausgangsmaterial wurde bei ca. 270°C verarbeitet und danach mittels einer handelsüblichen Unterwassergranulierung zu Granulat mit einem Partikel-Durchmesser zwischen 3-3,5 mm geschnitten.

Hieraus ergibt sich, dass mit Hilfe der erfindungsgemäßen Vorrichtung bzw. des erfindungsgemäßen Verfahrens im Vergleich zu bekannten Vorrichtungen bzw. Verfahren Polyester mit einer durchschnittlich höheren Grenzviskosität bei wesentlich geringerem Energieverbrauch hergestellt werden kann.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Erhöhung der Grenzviskosität von Polyester mittels Festphasenpolymerisation, wobei eine Polyester-Kunststoffschmelze granuliert wird, und nach der Granulierung der Wärmebehandlung in einen Wärmebehandlungsbehälter (13) gefördert wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat geringfügig unter der Schmelzetemperatur hergestellt und direkt nach der Granulierung zur Ausnutzung der Restwärme im Granulat in den Wärmebehandlungsbehälter (13) geleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat mittels eines in einer Flüssigkeit rotierenden Messerrotors (9) hergestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat unmittelbar nach der Herstellung von der Flüssigkeit getrennt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyester-Ausgangsmaterial vor der Granulierung getrocknet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyester-Kunststoffschmelze vor der Granulierung mit einem Unterdruck, vorzugsweise zwischen 1 und 40 mbar, evakuiert wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit im Wärmebehandlungsbehälter (13) in Abhängigkeit von der Grenzviskosität des Polyester vor der Granulierung bzw. nach der Wärmebehandlung geregelt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass im Wärmebehandlungsbehälter (13) ein Unterdruck von vorzugsweise im Wesentlichen 0,1 bis 3 mbar herbeigeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat während der Zuleitung in den Wärme-

behandlungsbehälter (13) erwärmt wird.

9. Vorrichtung zur Erhöhung der Grenzviskosität von Polyester mittels Festphasenpolymerisation mit einer Granulier-, und einer Wärmebehandlungseinheit, dadurch gekennzeichnet, dass als Wärmebehandlungseinheit ein unbeheizter, wärmeisolierter oder ein eine Wandheizung (15) aufweisender Behälter (13) vorgesehen ist, der über eine Fördereinrichtung (11, 36, 37) direkt an die Granuliereinheit angeschlossen ist.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Mischelement (19) im Behälter (13) vorgesehen ist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischelement (19) beheizbar ist.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmebehandlungsbehälter mit einem Inertgas gefüllt ist.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Granuliereinheit (5) direkt an eine Schneidkammer (7) angrenzend eine Siebvorrichtung (12) aufweist.

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Granuliereinheit (5) eine mit Flüssigkeit (8) gefüllte Schneidkammer (7) aufweist.

15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die in der Schneidkammer (7) vorgesehene Flüssigkeit (8) einen höheren Siedepunkt als Wasser bei Umgebungsdruck aufweist.

16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit (8) ein Wasser/Glykol-Gemisch ist.

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Schneidkammer (7) eine Druckkammer ist.

18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Fördereinrichtung (11) wärmeisoliert ist.

19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Fördereinrichtung (11) beheizbar ist.

20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass in Förderrichtung gesehen vor der Granuliereinheit (5) eine Vortrocknungseinheit, vorzugsweise ein Vakuumtrockner, Heißlufttrockner oder dergl., angeordnet ist.

21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass ein vor der Granuliereinheit (5) angeordneter Extruder (4) zumindest eine Entgasungszone aufweist, an den ein Vakuum von vorzugsweise zwischen 1 und 40 mbar angelegt ist.

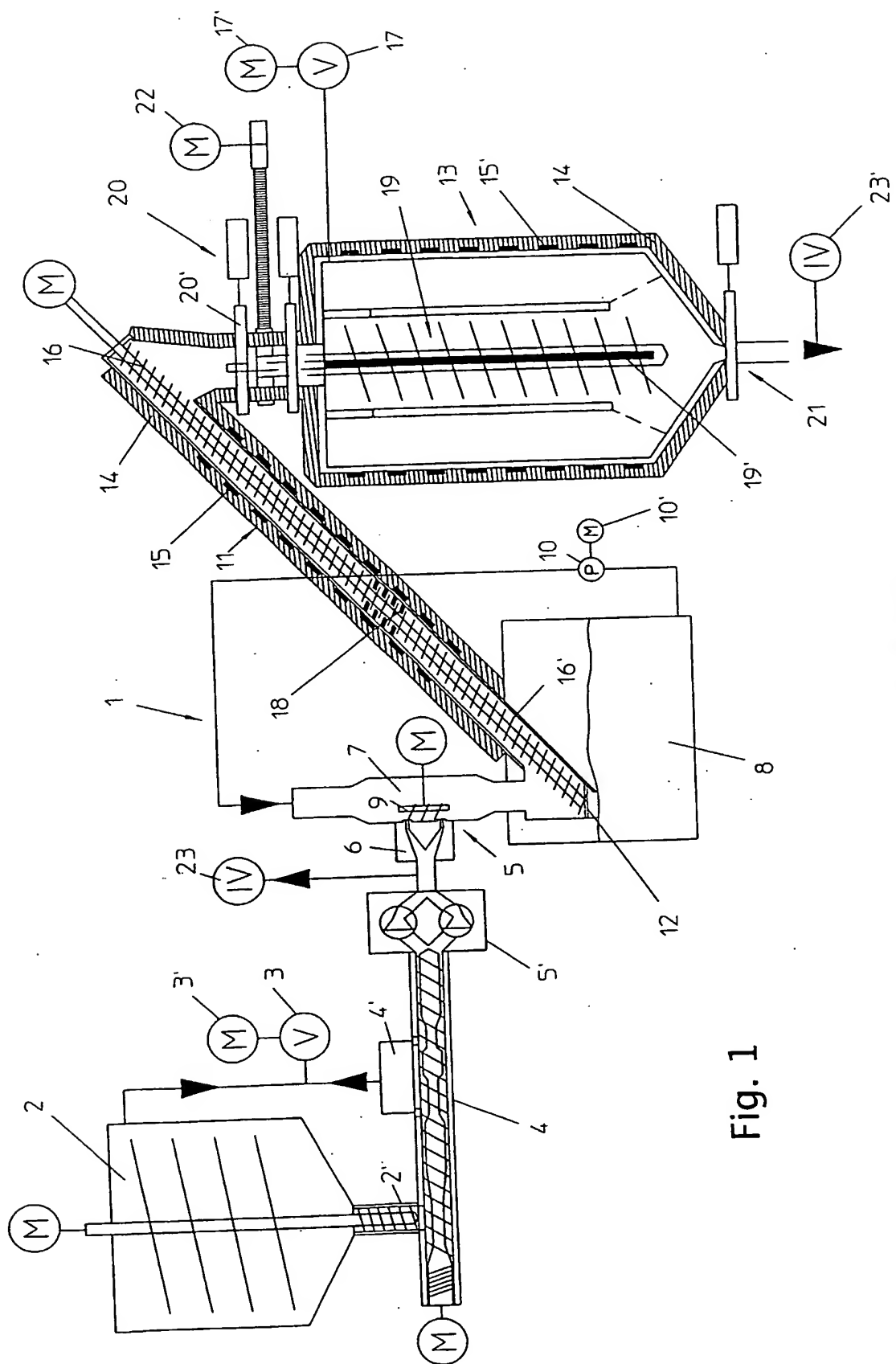


Fig. 1

BEST AVAILABLE COPY

2/6

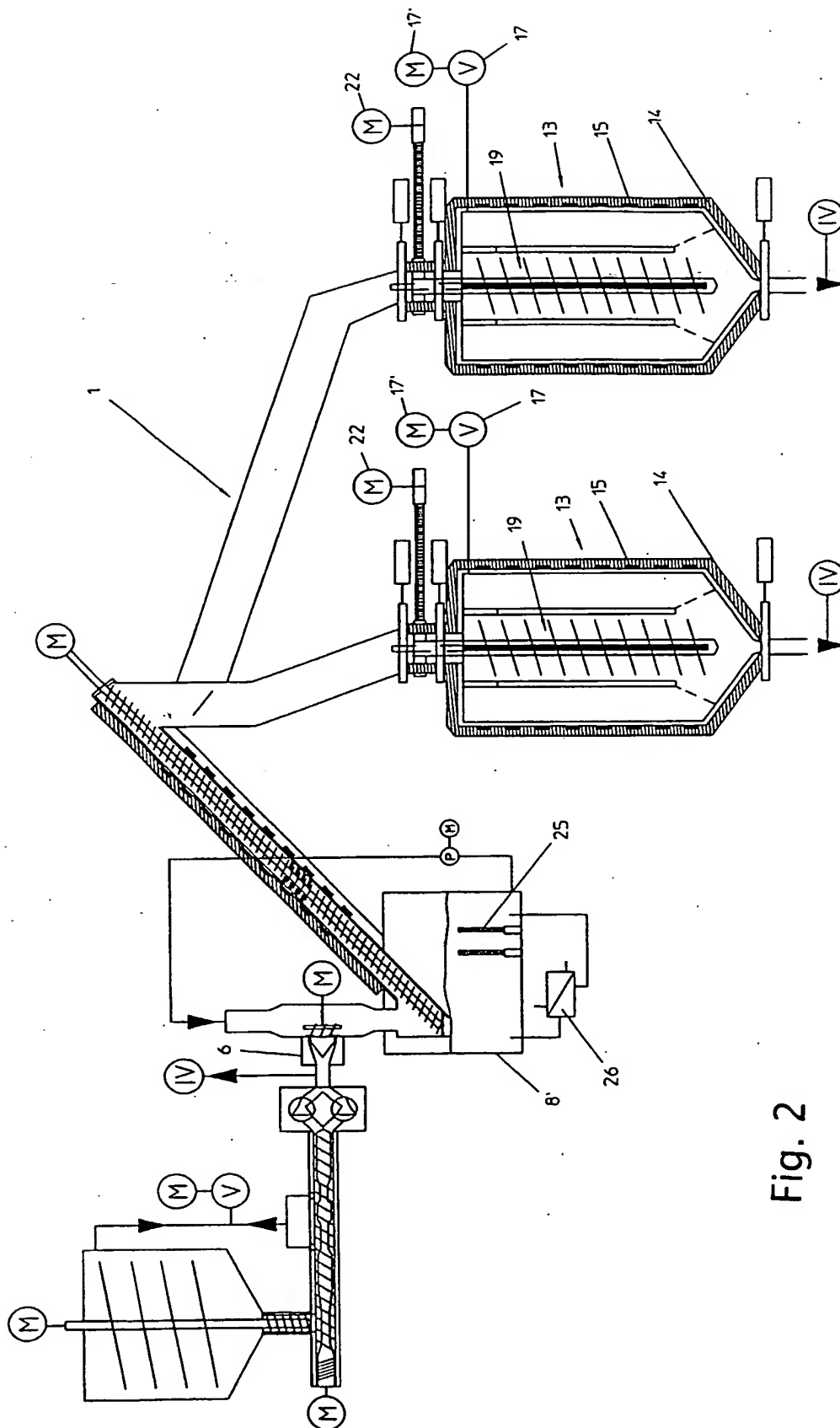


Fig. 2

BEST AVAILABLE COPY

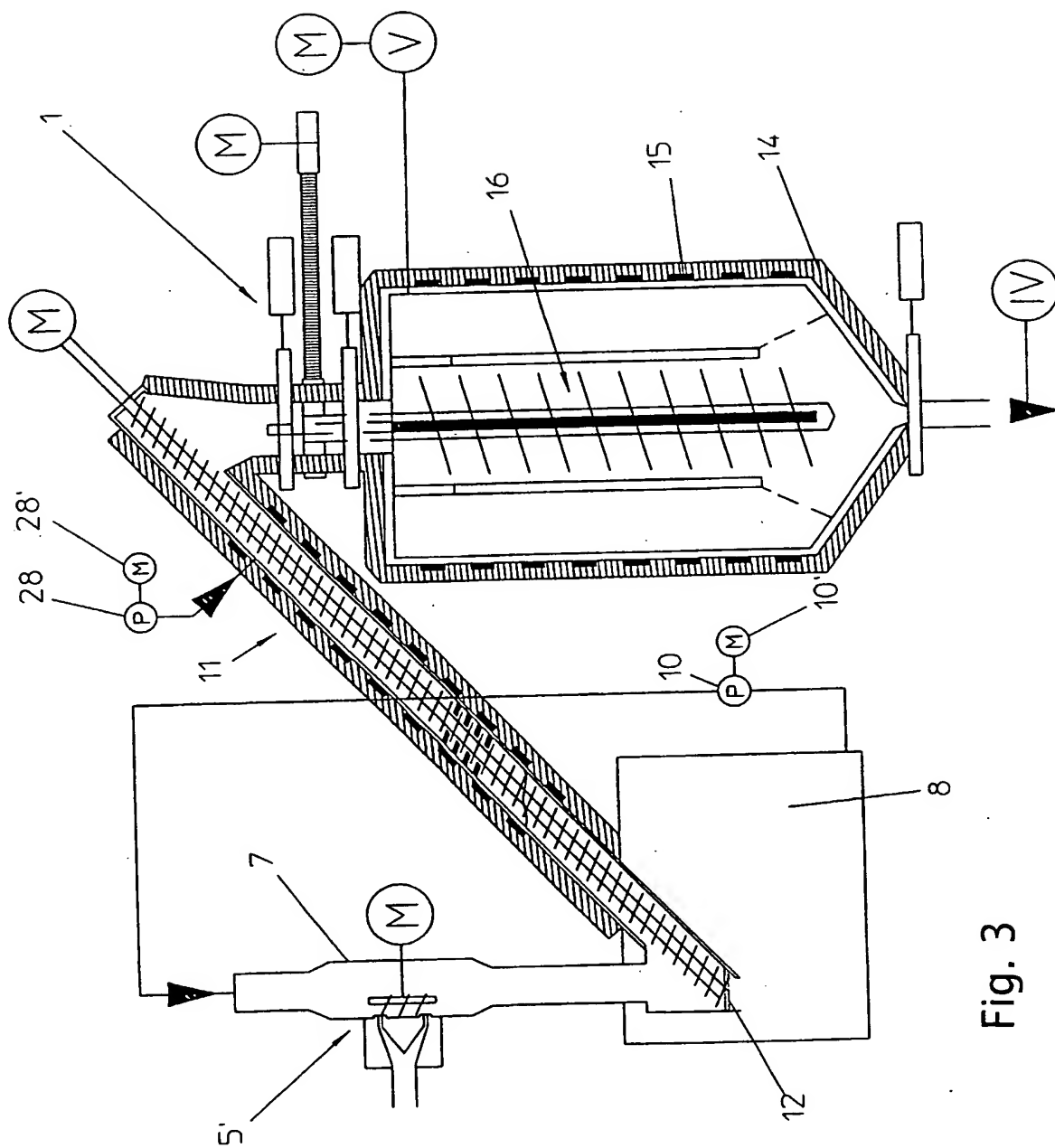


Fig. 3

BEST AVAILABLE COPY

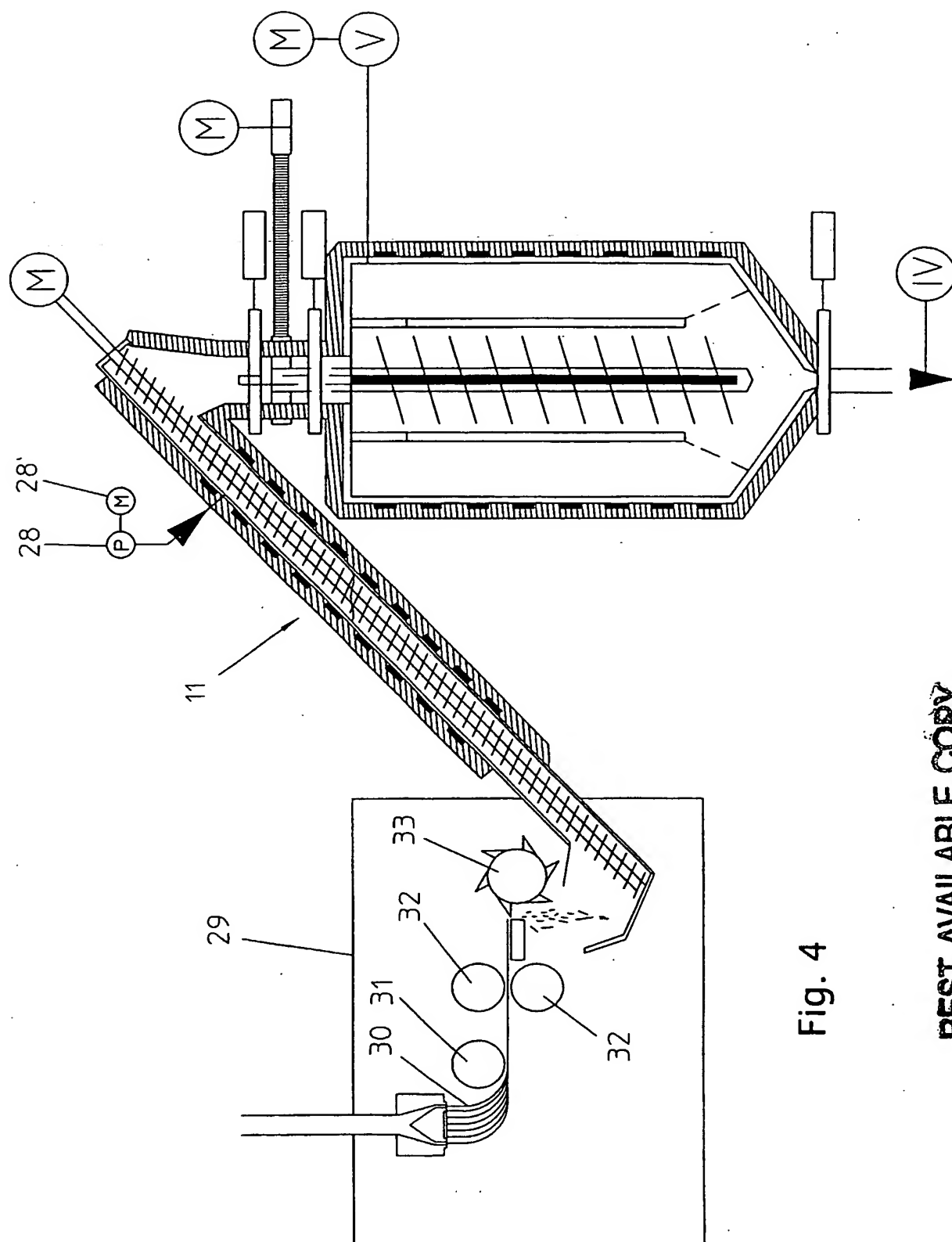


Fig. 4

BEST AVAILABLE COPY

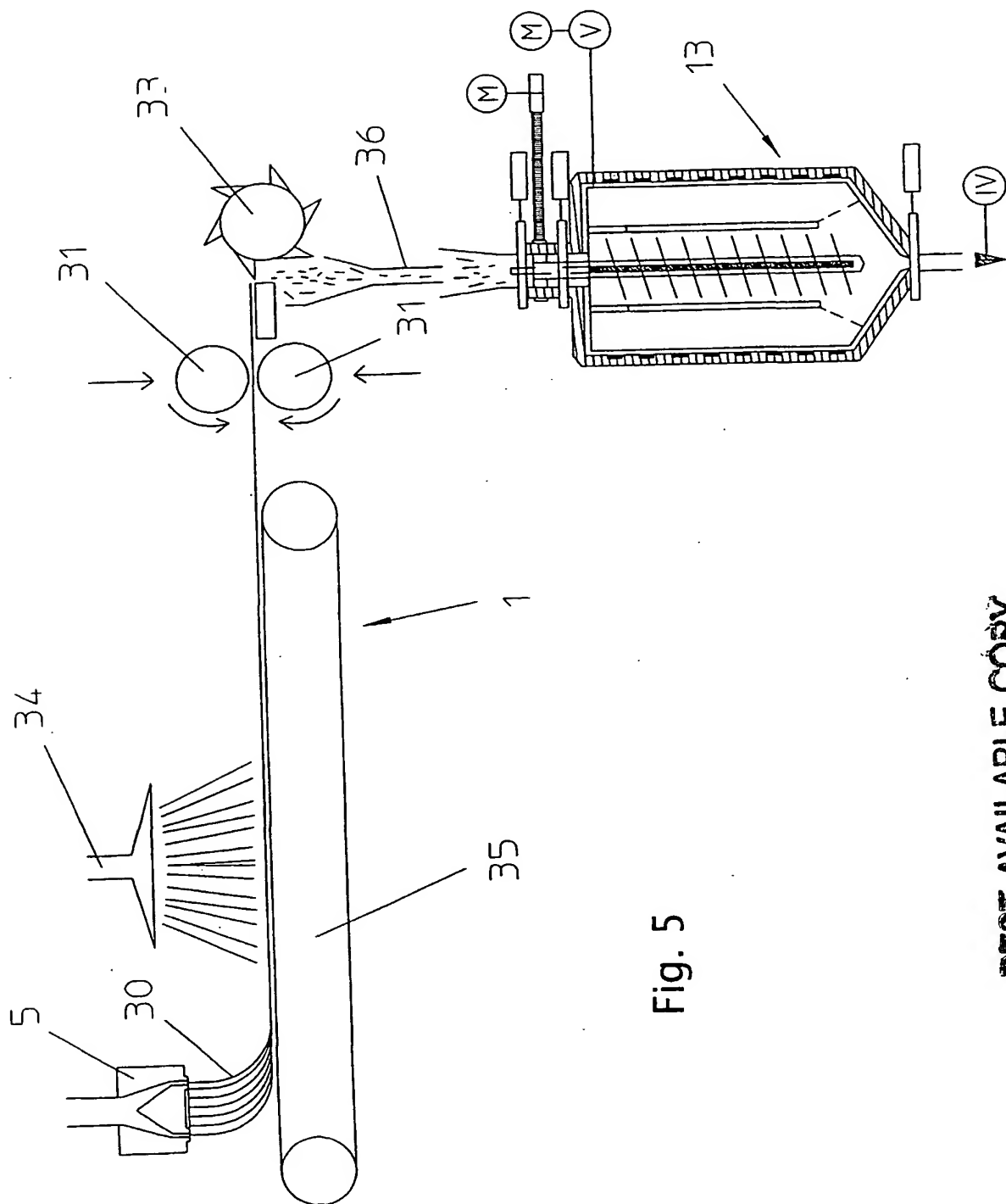


Fig. 5

BEST AVAILABLE COPY

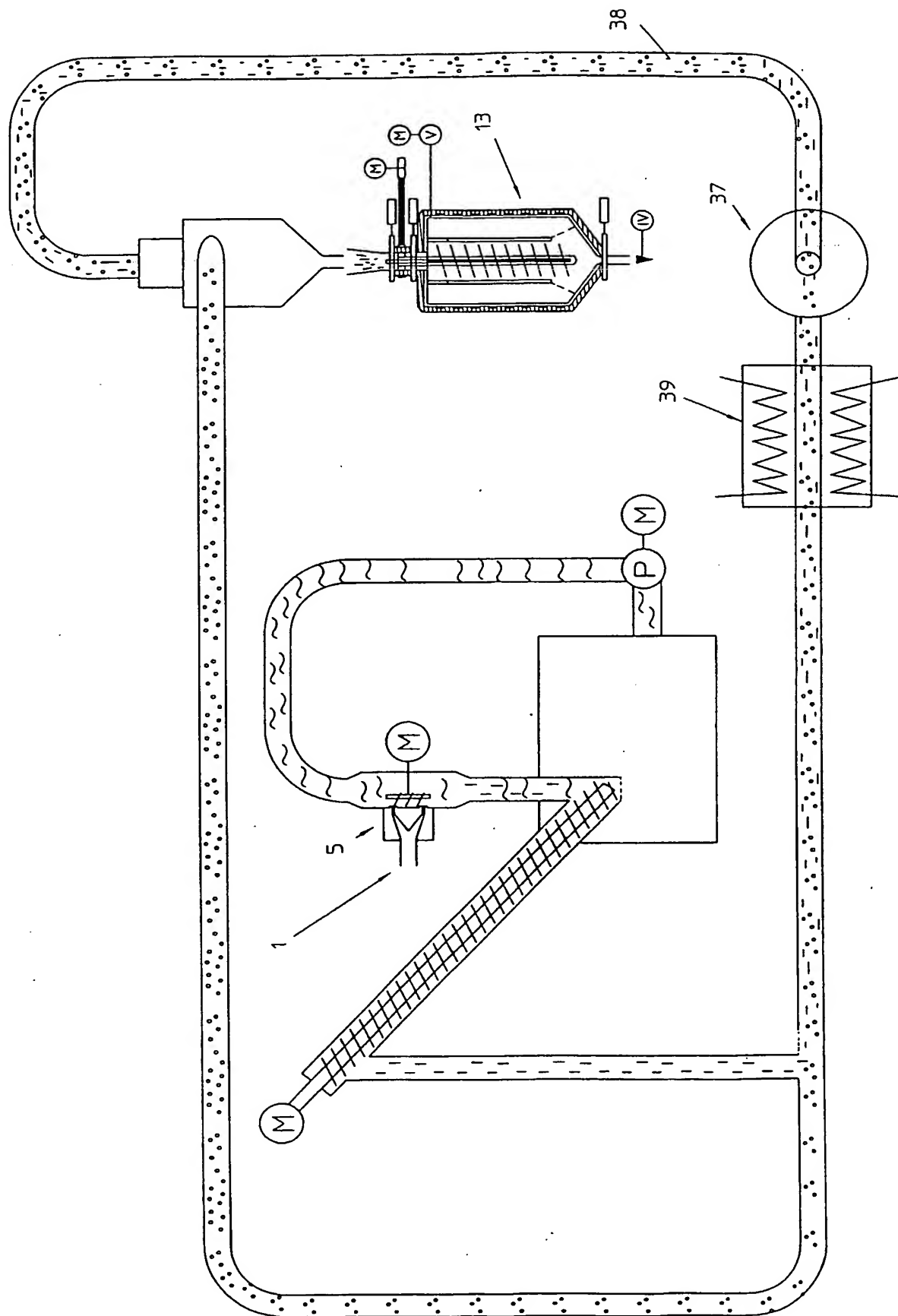


Fig. 6

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/AT 02/00294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B29B9/16 B29B13/02 C08G63/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B29B C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 46004 A (CULBERT BRENT ALLEN ;BORER CAMILLE (CH); BUEHLER AG (CH)) 10 August 2000 (2000-08-10) the whole document	1-9, 12, 14, 18-21
X	DE 197 10 098 A (PAUL STEHNING GMBH) 17 September 1998 (1998-09-17) the whole document	1, 4-7, 9, 12, 20, 21
X	DE 19 05 677 A (SNIA VISCOSA SOCIETA NAZ IND A) 9 October 1969 (1969-10-09) the whole document	1-3, 6-9, 12, 14, 17, 19
A	US 4 392 804 A (PUSHEE JOAN C ET AL) 12 July 1983 (1983-07-12) abstract	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 January 2003

Date of mailing of the International search report

23/01/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fageot, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/AT 02/00294

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0046004	A	10-08-2000	AU 1370800 A WO 0046004 A1 EP 1156914 A1 JP 2002536203 T US 2002036361 A1	25-08-2000 10-08-2000 28-11-2001 29-10-2002 28-03-2002
DE 19710098	A	17-09-1998	DE 19710098 A1 AT 201351 T AU 6718398 A BR 9812419 A WO 9840194 A1 DE 59800765 D1 EP 0966344 A1 ES 2159433 T3 US 6436322 B1	17-09-1998 15-06-2001 29-09-1998 03-10-2000 17-09-1998 28-06-2001 29-12-1999 01-10-2001 20-08-2002
DE 1905677	A	09-10-1969	BE 727929 A CA 940294 A2 DE 1905677 A1 ES 363300 A1 FR 2004707 A5 GB 1257967 A US 3544525 A	05-08-1969 22-01-1974 09-10-1969 16-12-1970 28-11-1969 22-12-1971 01-12-1970
US 4392804	A	12-07-1983	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 02/00294

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B29B9/16 B29B13/02 C08G63/80

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B29B C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 46004 A (CULBERT BRENT ALLEN ;BORER CAMILLE (CH); BUEHLER AG (CH)) 10. August 2000 (2000-08-10) das ganze Dokument	1-9, 12, 14, 18-21
X	DE 197 10 098 A (PAUL STEHNING GMBH) 17. September 1998 (1998-09-17) das ganze Dokument	1, 4-7, 9, 12, 20, 21
X	DE 19 05 677 A (SNIA VISCOSA SOCIETA NAZ IND A) 9. Oktober 1969 (1969-10-09) das ganze Dokument	1-3, 6-9, 12, 14, 17, 19
A	US 4 392 804 A (PUSHEE JOAN C ET AL) 12. Juli 1983 (1983-07-12) Zusammenfassung	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Januar 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/01/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fageot, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 02/00294

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0046004 A	10-08-2000	AU 1370800 A	25-08-2000
		WO 0046004 A1	10-08-2000
		EP 1156914 A1	28-11-2001
		JP 2002536203 T	29-10-2002
		US 2002036361 A1	28-03-2002
DE 19710098 A	17-09-1998	DE 19710098 A1	17-09-1998
		AT 201351 T	15-06-2001
		AU 6718398 A	29-09-1998
		BR 9812419 A	03-10-2000
		WO 9840194 A1	17-09-1998
		DE 59800765 D1	28-06-2001
		EP 0966344 A1	29-12-1999
		ES 2159433 T3	01-10-2001
		US 6436322 B1	20-08-2002
DE 1905677 A	09-10-1969	BE 727929 A	05-08-1969
		CA 940294 A2	22-01-1974
		DE 1905677 A1	09-10-1969
		ES 363300 A1	16-12-1970
		FR 2004707 A5	28-11-1969
		GB 1257967 A	22-12-1971
		US 3544525 A	01-12-1970
US 4392804 A	12-07-1983	KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)